Über Katalyse durch polare Lösungsmittel oder Kontakte.

Inaugural-Dissertation

verfaßt und

der Hohen Philosophischen Fakultät
der Bayer. Julius-Maximilians-Universität Würzburg
zur Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt von

Heinz op de Hipt
aus Wehr / Baden.

Würzburg
C. J. Becker Universitäts-Druckerei
1937.

Referent: **Professor Dr. Siegfried Skraup.**

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meinem lieben Kameraden.

Inhaltsverzeichnis.

	Seite
Theoretischer Teil	5
Experimenteller Teil	13
Methode des Nachweises von Fettsäuren und Fettsäuregemischen	13
Darstellung der p-Anisidide der Öl- und Elaidinsäure	13
Identifizierung der Eruca- und Brassidinsäuregemische	14
Darstellung der Phenylester	15
Überhitzungsversuche	16
Methodik der Umlagerungen	17
Umlagerungsversuche mit Ölsäurephenylester und Nitrilen	17
a) Benzylcyanid	17
b) Önanthnitril	18
c) Benzonitril	18
Erucasäurephenylester	18
Umlagerungsversuche mit Elaidinsäurephenylester	19
Brassidinsäurephenylester	19
Umlagerungsversuche mit Brassidinsäurephenylester	20
Umlagerungsversuche mit Nitroderivaten des Benzols	20
a) Nitrobenzol	20
b) m-Dinitrobenzol	20
c) p-Dinitrobenzol	21
d) 1, 3, 5-Trinitrobenzol	21
Elaidinsäurephenylester und Nitrobenzol	22
Umlagerungsversuche von Ölsäurephenylester mit Salzen	22
a) Lithiumjodid	22
b) Kaliumbromid	22
c) Natriumchlorid	23
Nachtrag	23
Spaltung von Cymol mit Cymolsulfosäure	24
Spaltung von Cymol mit Salzsäuregas	24
Spaltung von Cymol mit Lithiumjodid	25
Spaltung von Cymol mit Lithiumjodid-Bimsstein	25
Benzoesäure-symm-Thymylester	26
Thermische Zersetzung von Benzoesäure-symm-Thymylester im Bombenrohr	26
Thermische Zersetzung von Benzoesäure-symm-Thymylester im Stahlrohr	27
Cymolsulfochlorid	27
Cymolsulfamidobenzol	28
Thermische Zersetzung von Cymolsulfamidobenzol	29
N-methyl-cymol-sulfamido-benzol	29
Zersetzung von N-methyl-cymol-sulfamido-benzol	31

Theoretischer Teil.

In ihren Arbeiten „Über katalytische Effekte bei Crackreaktionen" leiten Skraup und Michaelis[1]) als Prinzip der Crackreaktionen ab, daß die eigentlich zu erforschenden „Eigenreaktionen" einheitlicher organischer Substanzen (als die zu nennen sind: Isomerisierung, Polymerisierung, Zerfall etc.), die im allgemeinen zu langsam verlaufen, beim Erhitzen auf geeignete Temperaturen bis zur Zerreißung gewisser Bindungen im Molekül gesteigert werden können. Bei solchen Untersuchungen über den Reaktionsmechanismus des thermischen Zerfalls organischer Verbindungen fand man nun, daß eine bedeutende und nicht zu unterschätzende Rolle dabei katalytische Einflüsse spielen, welche durch Zwischenreaktionen oder aber auch durch die Natur der Gefäßwände bedingt sein können.

Skraup, Kaupp[2]) und Hock[3]) hatten in ihren Versuchen an Carbonsäure-Derivaten, besonders an Estern und Amiden, zwei miteinander konkurrierende Reaktionstypen gefunden, die gegeneinander durch verschiedene Katalysatoren stark begünstigt werden können. Eine gewisse Ordnung derselben gewannen Skraup und Michaelis in der Deutung, daß die polare oder nichtpolare Natur der Katalysatoren für ihre Wirkung entscheidend sei, wobei interessanterweise der sonst so charakteristische Unterschied von homogenen oder heterogenen Systemen in der Wirkung ganz zurücktritt gegenüber dem (polaren oder nicht polaren) Bau des Katalysators, sei dieser (homogenes) Lösungsmittel oder (heterogene) Wand.

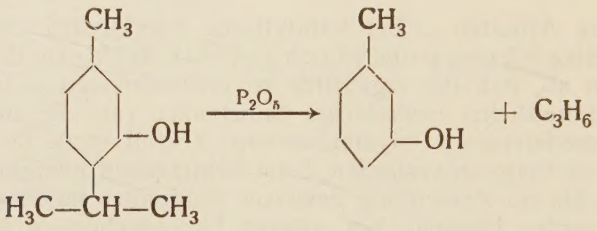
Diese Vorstellung auf ihre Brauchbarkeit zu untersuchen, schien uns der Bearbeitung wert, zumal bei Auffindung geeigneter Beispiele auch zu hoffen war, eine Erklärung dieser Effekte anzubahnen.

---

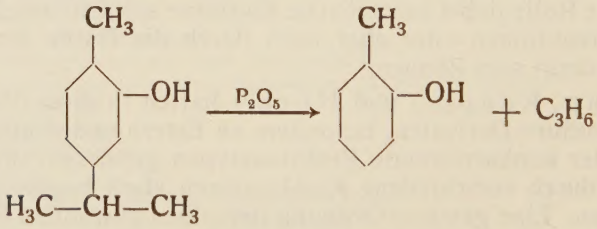
[1]) Diss. Michaelis, Würzburg 1934.
[2]) Diss. Kaupp, Würzburg 1930, S. 19.
[3]) Diss. Hock, Würzburg 1934.

Hierzu konnte gewählt werden das Studium und Beobachtungen über thermische Zerfallsreaktionen, in deren Bereich uns das p-Cymol und dessen Derivate als geeignet erschienen, bei denen — von wechselnder Substitution nicht grundsätzlich beeinflußt — eine gemeinsame Hauptreaktion unverkennbar ist, die Abspaltung der Isopropylgruppe (als Propylen) unter Übergang in Toluol (-derivate).

Das gilt für die lang bekannte Überführung von Thymol in m-Kresol



und von Carvacrol in o-Kresol



die von Soutworth[4]) und von Kekulé und Fleischer[5]) mittels Phosphorpentoxyd ausgeführt wurden, aber nach Versuchen von Skraup und Beifuß[6]) auch bei 370° ohne Fremdzusatz rein thermisch bewirkt werden kann.

Leider lieferten uns die aus unseren Versuchen (nachtragsweise seien sie weiter unten angeführt) erhaltenen Resultate keinen erkennbaren Beitrag zur Klärung dieser Fragestellung (ohne übrigens den bisherigen Beobachtungen irgendwie zu widersprechen). Aus diesem Grunde gingen wir deshalb zu unserer eigentlichen Problemstellung von den Beispielen thermischen Zerfalls zur Gruppe thermischer Isomerisierung über.

---

[4]) Soutworth, A. *168*, S. 273.

[5]) Kekulé, Fleischer, B. *6*, 1089.

[6]) noch unveröffentlicht.

Dabei griffen wir zunächst zurück auf Beobachtungen von Beng[7]), der bei anscheinend unkatalysierten Überhitzungsversuchen von Ölsäure- bzw. Elaidinsäure-phenylester statt sonst im mer bewirkter Zerfallsreaktion eine Isomerisierung zu beobachten glaubte, bei der es sich um teilweise Umlagerung der stereo-isomeren Äthylenderivate gehandelt hätte.

Um nun diesen Fall im Hinblick auf unser Allgemeinproblem genauer untersuchen zu können, mußte zunächst eine auch für den Nachweis kleinerer Mengen von Ölsäure- bzw. Elaidinsäuregemischen brauchbare Methode gefunden werden, da die Nachweismethode der Engländer Griffiths und Hilditch[8]) nur für größere Mengen Brauchbarkeit beanspruchen darf. (Trennung über die Bleisalze der Fettsäuren.)

Zur Identifizierung der Gemische von Ölsäure und Elaidinsäure benutzten wir nach schon von Skraup und Hock ausgearbeiteter Methode die Überführung in die zugehörigen p-Anisidide, für welche an Hand von genau bestimmten Mischschmelzpunkten der rein dargestellten Ölsäure- und Elaidinsäure-p-anisidide das Diagramm aufgezeichnet wurde, aus dem die prozentualen Anteile der vorhandenen Säuren in Gemischen ersichtlich sind. Zur Identifizierung der entsprechenden Eruca- und Brassidinsäuregemische wurde ein Diagramm aus den Mischschmelzpunkten der freien Säuren selbst aufgezeichnet.

Wie von Beng wurden zwei Überhitzungsversuche mit Ölsäurephenylester im Bombenrohr durchgeführt und zwar bei einer Temperatur von 290°—300° und bei einer Temperatur von 360°. Es konnte in beiden Versuchen festgestellt werden, daß keine Umlagerung in die stereoisomere Form der Säuren erzielt worden war; es konnte lediglich eine Spaltung des Esters in Phenol und sterisch unveränderte Säure beobachtet werden, was im letzteren Versuch bis zu 45% Umsatz verlief.

Hiermit dürfte wohl als widerlegt gelten, daß Beng unter seinen Versuchsbedingungen die Umlagerung erreicht hätte, wobei die Möglichkeit einer solchen durch rein thermischen Einfluß an sich nicht von der Hand gewiesen werden braucht. Jedenfalls scheint Erhitzen allein in unserem Falle zu langsam zu verlaufen, um einen eindeutigen Beweis für eine Isomerisierung anführen zu können.

Da also durch bloßes Erhitzen keine Isomerisierung auftrat, konnten wir zunächst zu homogenen Lösungsmitteln übergehen und

---

[7]) Skraup und Beng ; B. *60*, I, 945 (1927).

[8]) J. chem. Soc. London 1932, II, 2315.

wählten dabei im Sinne obiger Ausführungen die stark polaren [9]) aromatischen und aliphatischen Nitrile: Benzylcyanid, Benzonitril, Önanthnitril.

Anlaß zu dieser Wahl gab uns eine längst bekannte, aber bisher noch nicht weiter geklärte Tatsache, daß man nämlich bei dem Versuch, das Nitril der Ölsäure aus dem Ölsäureamid und Phosphorpentachlorid darzustellen, immer das Nitril der stereoisomeren Elaidinsäure bekommt [10]).

Ferner erhielten Noller und Bannerot [11]) aus 8, 9-Heptadecenylchlorid beim Kochen mit Natriumcyanid in Alkohol ein Nitrilgemisch

$$CH_3-(CH_2)_7-CH=CH-(CH_2)_7-Cl \rightarrow$$
$$CH_3-(CH_2)_7-CH=CH-(CH_2)_7-CN,$$

dessen Verseifung Ölsäure und Elaidinsäure im Verhältnis 37% zu 63% liefert, d. h. zu den Anteilen, wie sie nach Griffiths und Hilditch [12]) im Gleichgewicht bei der „Elaidin"-Reaktion sich bilden, während bei so zahlreichen Umsetzungen der Öl- oder Elaidinsäurereihen, bei denen keine Nitrilgruppen auftreten, die Ausbildung dieses Gleichgewichts nicht beobachtet wurde.

Das legte den Schluß nahe, daß das Nitril der Ölsäure (oder Elaidinsäure) hier einen intramolekularen Effekt ausübt, seine Nitrilgruppe also (wie überhaupt jedes Nitril) die Umlagerung an der Doppelbindung beschleunigt.

Diese Deutung als intramolekularer katalytischer Effekt suchten wir zu erhärten dadurch, daß wir die oben angeführten Nitrile extramolekular auf Ölsäurephenylester einwirken ließen. Und tatsächlich konnte bei diesem Ester in allen Fällen eine Umlagerung in die isomere Form bewirkt werden, die beim Benzylcyanid und Önanthnitril das von den Engländern [13]) in ihren Versuchen bei Ölsäure und deren Methyl- bzw. Triglycerinester und auch von Noller und Bannerot beobachtete Gleichgewicht von 63% bis 68% erreichte. Unter denselben Bedingungen durchgeführte Versuche mit Benzonitril als Lösungsmittel ergaben eine Umlagerung bis zu 43% und deuten damit auf eine geringere katalytische Wirksamkeit der aromatisch gebundenen Nitrilgruppe gegenüber der aliphatisch gebundenen hin.

[9]) D. K.: Benzonitril = 28,6 (t = 1,5°)
Benzylcyanid = 18,23 (t = 21,5°).

[10]) F. Krafft; B. *33*, 3584.

[11]) C. R. Noller und R. A. Bannerot; C. 1934, II, 3241.

[12]) H. N. Griffiths und T. P. Hilditch; C. 1933, I, 2081.

[13]) Soc. 1932, II, 2315.

Auch auf den Phenylester des höheren Homologen der Ölsäure, auf den Erucasäurephenylester, ließen wir eines der oben genannten Nitrile, nämlich Benzylzyanid einwirken und konnten auch in diesem Falle die Umlagerung in das Stereoisomere bewirken, die unter gleichen Versuchsbedingungen hier bis zu einem Umsatz von 68% führt.

Anläßlich dieser Versuche gelangten wir übrigens zu einer auffallenden und äußerst interessanten Tatsache. Wir beobachteten nämlich schon bei der Darstellung des Säurechlorids der Erucasäure eine teilweise erfolgte Umlagerung (25%), wenn wir zu seiner Darstellung technisches Thionylchlorid (E. Merck) benutzten. Verwendeten wir aber Thionylchlorid reinst (Merck) oder Phosphorpentachlorid, so blieb eine Umlagerung aus. Man darf wohl zu der Annahme geneigt sein, daß die Umlagerung in diesem Falle auf Spuren elementaren Schwefels zurückgeführt werden darf, die sich im technischen Thionylchlorid befinden. In seinen Versuchen hatte nämlich G. Rankoff[14]) festgestellt, daß das Eintreten der „Elaidin"-Reaktion nach der Ausscheidung von freiem Schwefel beginnt, den er als das eigentlich elaidinierende Agens ansieht.

Die auch mit den wirksameren (aliphatischen) Nitrilen nicht überschrittenen Umsätze von ca. 66% ließen von vornherein an die Einstellung des mehrfach[15]) bestätigten Gleichgewichts denken und gab uns also Veranlassung, auch die entgegengesetzte Reaktion einmal näher ins Auge zu fassen. Versuche, die unter denselben Bedingungen mit Elaidinsäurephenylester unter dem katalytischen Einfluß von Benzylcyanid durchgeführt wurden, lassen deutlich eine im entgegengesetzten Sinne verlaufende Reaktion erkennen, die unter vergleichsbaren Bedingungen allerdings langsamer, nämlich bis zu 7% in die Ölsäureform umwandelte. (Ein ähnlicher Versuch mit Brassidinsäurephenylester, der 50% [?] einer Umlagerung ergab, ist aus analytischen Gründen [exp. Teil] im zahlenmäßigen Verlauf nicht als streng gültig anzusehen.) In einem noch später zu erwähnenden Versuch mit Nitrobenzol als Lösungsmittel konnte für Elaidinsäurephenylester eine Umlagerung von 26—28%, d. h. praktisch fast schon die Gleichgewichtslage erreicht werden.

Ob diese bisher beobachteten Ergebnisse wirklich auf den polaren Bau der Lösungsmittel oder etwa auf eine spezifische Wirkung der Nitrilgruppen zurückzuführen sind, darüber sollten nun

[14]) G. Rankoff ; B. *62*, II, 2712.

[15]) Noller und Bannerot ; C. 1934, II, 3241, Griffiths und Hilditch ; C. 1933, I, 2081.

Versuche mit Nitroderivaten des Benzols entscheiden. Wir fanden nun in der Tat, daß auch diejenigen Nitroverbindungen des Benzols, z. B. Nitrobenzol (67%) und m-Dinitrobenzol (62—63%, die ein Dipolmoment besitzen [16]), also stark polar gebaut sind, eine umlagernde Wirkung ausüben, daß aber p-Dinitrobenzol, das trotz der vorhandenen wirksamen Nitrogruppen infolge innerer Symmetrie kein Dipolmoment aufweist, keinen solchen katalytischen Einfluß auszuüben vermag.

Das symmetrische Trinitrobenzol, von dem wir danach besonders starke Wirkung erwarteten, erfährt bereits bei Temperaturen von 130° an mit Ölsäurephenylester komplizierte Kondensationen zu Verharzungsprodukten, die eine Isolierung etwa noch vorhandenen Esters vollständig unmöglich machten, während jedoch symmetrisches Trinitrobenzol allein erhitzt bei Temperaturen noch bis zu 190° beständig bleibt. Es liegt wohl in dieser Tatsache immerhin ein Beweis, daß Ölsäurephenylester und symmetrisches Trinitrobenzol auffallend intensiv miteinander irgendwie in Reaktion treten.

Unsere Versuche haben gezeigt, daß die Isomerisierung keine spezifische Eigenart der Nitrilgruppe ist, sondern daß auch die polar gebauten Nitroderivate des Benzols diesen Effekt der Umlagerung bewirken, ja daß sogar diese reaktionskinetisch einen bedeutend größeren Einfluß ausüben als die Nitrile (Nitrogruppe ist ja überhaupt gegenüber der Nitrilgruppe das wirksamere „Antiauxochrom").

Daß nun in der Tat der polare Bau des Katalysators eine Rolle spielt bei Umlagerungen an der Äthylendoppelbindung, ist besonders klar geworden an dem Beispiel des p-Dinitrobenzols, das keinen polaren Bau besitzt und infolgedessen auch den Effekt der Isomerisierung nicht liefert.

Es schien uns nun — bestärkt durch obengenannte Beobachtungen früherer Mitarbeiter [17]) — durchaus möglich, mit extrem polar gebauten Salzen z. B. Lithiumjodid, Kaliumbromid und Natriumchlorid, auch als Kontakten von praktischer Unlöslichkeit, in grob heterogenen Systemen ähnliche Umlagerungen bewirken zu können.

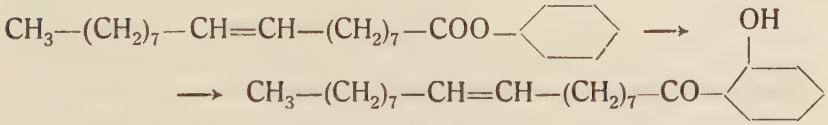
---

[16]) Dipolmomente: Nitrobenzol = 3,90 · 10^{-18}; m-Dinitrobenzol = 3,75 · 10^{-18}; 1, 3, 5-Trinitrob. = 1,08 · 10^{-18}; p-Dinitrob. = 0.

D. K.: Nitrobenzol = 37,8 (t = 95°); m-Dinitrob. = 20,6 (90°); 1, 3, 5-Trinitrob. = 7,21 (127°).

[17]) Diss. Michaelis, Würzburg 1934.

Wir ließen — ohne irgendwelche experimentelle Besonderheiten — einmal Lithiumjodid und Ölsäurephenylester innig gemischt unter den üblichen Versuchsbedingungen aufeinander einwirken. Und in der Tat zeigte sich ein überraschendes Ergebnis, eine Umwandlung des Esters in die isomere Form zu 62%. Bei Versuchen, die wir mit Kaliumbromid durchführten, konnte nur ein Umsatz von 32—34% erreicht werden; wir beobachteten allerdings außer der Isomerisierung noch eine in anderer Richtung verlaufende Reaktion. Es wurde nämlich beobachtet, daß die in diesem Versuche isolierten sauren Bestandteile in verhältnismäßig geringer Menge erhalten wurden gegenüber den früheren Versuchen, und daß die neutralen Bestandteile überwogen. Diese Erscheinung trat noch deutlicher zutage bei einem mit analysenreinem Kochsalz durchgeführten Versuch, in dem der beim Kaliumbromid beobachtete Reaktionsverlauf fast zur Hauptreaktion wurde (45%) und keine Stereo-Isomerisierung mehr bewirkt werden konnte. Durch eingehende Untersuchung gelangten wir zu dem Ergebnis, daß eine Ketenspaltung und als Folgereaktion eine Vereinigung der Spaltprodukte zum Oxyketon eingetreten war (nachgewiesen durch die Dimroth'sche[18]) Boresterreaktion und Analyse), was als Isomerisierung des Esters schon in früheren Arbeiten von Skraup, Kaupp und Binder aufgefaßt wurde[19]) im Sinne einer primären Spaltung des Esters in Keten und Phenol und Resubstitution an anderer Stelle



Ob wir in dem erhaltenen Oxyketon die cis- oder transform anzunehmen haben, das weiter zu untersuchen, ging über den Rahmen der von uns gestellten Aufgabe hinaus.

Diese so verschieden gearteten Reaktionstypen, die wir bei der katalytischen Einwirkung der extrem polar gebauten Salze beobachteten, lassen eine einigermaßen klare Deutung des Reaktionsmechanismus nicht so ohne weiteres übersehen.

Eine sinnvolle Deutung dieser Problemstellung schien uns die Auffassung A. Balandin's zu sein, nach der wir eine Gemeinsamkeit von Symmetrieelementen des Moleküls des Substrates mit dem des Katalysators anzunehmen haben, wonach z. B. die ver-

[18]) O. Dimroth ; B. *54,* 3020.
[19]) B. *62,* 1127 (1929).

schieden großen Abstände der Salzgitter in ihrer Wirkung auf den Abstand der —C=C— Doppelbindung (für die cis- trans Umlagerung) bzw. der Bindung am Carbonylkohlenstoff und dem ihm benachbarten C-Atom (für die Ketenspaltung) einen verschieden starken Einfluß ausüben.

Die Theorie der heterogenen katalytischen Dehydrierung aromatischer Ringe hat sich in der Hand A. Balandin's sehr fruchtbar erwiesen[20]). Nach seiner „Multipletthypothese" kommt die Katalyse durch das geometrisch bedingte Zusammenwirken verschiedener Zentren zustande, und zwar so, daß er den Sechsring — nur Sechsringe können dehydriert werden — des Cyclohexans auf der Oberfläche solcher Metalle anordnet, die im kubischen und hexagonalen System kristallisieren und deren Gitterkonstante zwischen zwei Grenzen liegen muß. Tatsächlich ist die Dehydrierung bei Gitterkonstanten zwischen Palladium (1,397 Å) und Nickel (1,237 Å) möglich[21]), während nur wenig außerhalb dieses Dehydrierungsgebietes liegende Metallgitter z. B. Zinn (1,40 Å) unwirksam sind.

Als ergänzend könnte man weiterhin die Ansicht von K. H. Meyer ansehen[22]), die der obigen von Balandin teilweise verwandt ist. Die Tatsache, daß die Wirkung von Salzen auf organische Verbindungen verschieden sein kann, bringt er in Abhängigkeit von der Größe und dem Verhältnis der Ionenradien bzw. der Größe der Gitterkonstanten.

Ob und wie weit die Anwendung dieser spezialisierten Vorstellungen auch auf unsere Problemstellung anwendbar ist, bleibt abzuwarten, zumal zahlreiche Fragen gerade bei den geometrisch-isomeren Äthylenverbindungen noch ungeklärt und unbeantwortet sind.

So haben wir zum Beispiel noch nicht geprüft, ob etwa ein Einfluß der polaren Salze auf die Doppelbindung festzustellen ist in Ölsäure selbst, in Ölsäure-Methylester, -Glycerid und anderen Derivaten, nachdem Versuche mit polaren Lösungsmitteln die interessante Tatsache ergeben hatten, daß diese bei den freien Säuren (Ölsäure und Elaidinsäure) sowie einigen Derivaten, z. B. Methylester, Triglycerid sowie einem Amid, dem Ölsäure-p-anisidid, durchaus keine Neigung zu einer Umlagerung in die isomeren Formen zeigten. Daß bei dem Anisidid keine Isomerisierung erfolgte, war für uns insofern von Bedeutung, weil uns sonst die oben ausgearbeitete Methode der Identifizierung und Bestimmung der isomeren Gemische genommen gewesen wäre.

[20]) Z. phys. Chem. (B) *2*, 289 (1929).
[21]) Z. phys. Chem. (B) *2*, 289 (1929).
[22]) K. H. Meyer ; C. 1931, II, 1965.

Experimenteller Teil.

Methode des Nachweises von Fettsäuren und Fettsäuregemischen.

Da die Isolierung der flüssigen freien Isomeren aus den Mischungen große Schwierigkeiten bietet oder sogar fast unmöglich ist, so benutzten S k r a u p und Mitarbeiter zur Identifizierung von Fettsäuregemischen das p-Anisidin, das die Fettsäuren in substituierte p-Anisidide umwandelt, deren Schmelzpunkte höher liegen als die der unsubstituierten Verbindungen.

Die p-Anisidide der Ölsäure und Elaidinsäure werden durch direkten Umsatz der freien Säuren mit dem Amin durch Erhitzen unter Wasserabspaltung synthetisiert.

Darstellung der p-Anisidide der Öl- und Elaidinsäure.

Ein Teil Säure wird mit der vierfachen Menge p-Anisidin durch Schmelzen gut gemischt und dann in einem Ölbad zwei und eine halbe Stunde lang unter fortwährendem Einleiten von Wasserstoff auf 200° erhitzt. Nach dem Erkalten nimmt man das Reaktionsprodukt mit peroxydfreiem Äther auf und entfernt das überschüssige p-Anisidin durch Schütteln mit verd. Salzsäure. Die Salzsäure entfernt man mit Natriumbicarbonat, trocknet die ätherische Lösung mit wasserfreiem Natriumsulfat und dampft den Äther ab.

Das Ölsäure-p-anisidid wird aus Methanol im Verhältnis 1:7 umkristallisiert und hat in reiner Form — weiße Blättchen — einen Sm. von 76—77°; das Elaidinsäure-p-anisidid — schwach bläulich gefärbt — ist schwerer löslich und wird aus Methanol im Verhältnis 1:40 umkristallisiert. Sm. 98—99°.

Mischschmelzpunkte von Ölsäure- und Elaidinsäure-p-Anisididen.[23])

	Sm. I	Sm. II	Sm. III	Sm. IV
Ölsäure-p-Anisidid	0.0253 g	0.0561 g	0.0752 g	0.0924 g
Elaidinsäure-p-Anisidid	0.0769 g	0.0505 g	0.0249 g	0.0138 g
Beginn des Sinterns	75°	75°	74°	74°
Klare Schmelze	93.5°	86—87°	80°	77.5°

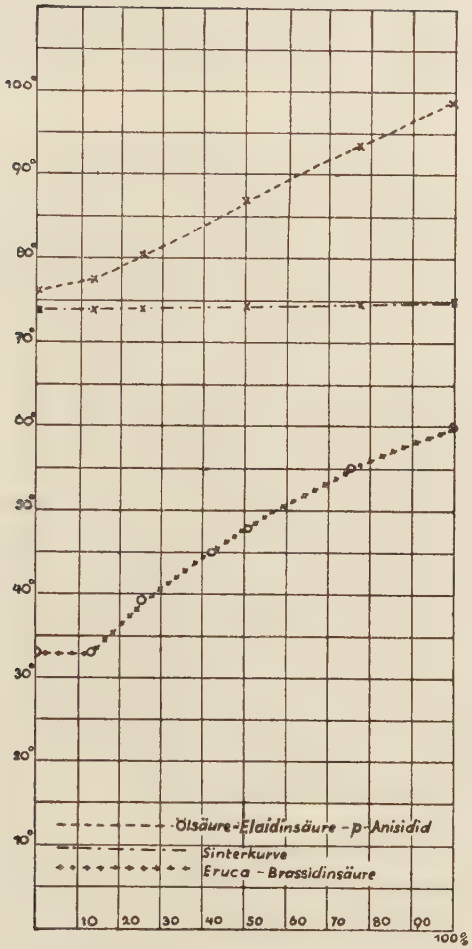
Identifizierung der Eruca- und Brassidinsäuregemische.

Eruca- und Brassidinsäure sind zwei Stoffe von einem wohldefinierten Schmelzpunkt, von denen die Erucasäure bei 34°, die Brassidinsäure bei 60° schmilzt. Zur Identifizierung der Gemische dieser beiden Säuren wurde das Mischschmelzpunktdiagramm aufgezeichnet, aus dem die prozentualen Anteile ersichtlich sind.

Mischschmelzpunkte der Eruca- und Brassidinsäure.[23])

	Sm. I	Sm. II	Sm. III	Sm. IV	Sm. V
Erucasäure	0.0248 g	0.0500 g	0.0410 g	0.0752 g	0.0121 g
Brassidinsäure	0.0752 g	0.0501 g	0.0594 g	0.0249 g	0.0894 g
Schmelzpunkt	55°	47.5°	45°	39°	33.5°

[23]) Siehe Kurve S. 15



Darstellung der Phenylester.

Die Phenylester der Ölsäure und Elaidinsäure bzw. der Erucasäure und Brassidinsäure wurden nach einer von Skraup und Beng[24]) angewandten Methode aus dem entsprechenden Säurechlorid und überschüssigem Phenol hergestellt. Nach vierstündigem Erhitzen auf 160° war die Reaktion beendet. Das Reaktionsprodukt wurde zur weiteren Aufarbeitung mit Äther aufgenommen

[24]) B. *60*, I, 950.

und zur Befreiung von überschüssigem Phenol mit 10%iger Natronlauge geschüttelt. Dann wurde nach dem Trocknen des Äthers derselbe verdampft und der Rückstand im Vacuum, bzw. im Hochvacuum destilliert.

Überhitzungsversuche.

a) Ölsäurephenylester wurde in einem Bombenrohr unter Stickstoffatmosphäre im elektrischen Ofen erhitzt. Die Temperatur betrug bei der ersten Überhitzung 290—300°, die Dauer der Überhitzung 24 Stunden. Von 10 g des verwendeten Esters wurden nach Beendigung des Versuches 4 g mit äthylalkoholischer Kalilauge verseift. Nach der Trennung der sauren und phenolischen Bestandteile wurden 2,9 g saure Anteile isoliert, die zur Identifizierung in das Ölsäure-p-anisidid übergeführt wurden.

Ausbeute: 3,2 g p-Anisidid vom Sm. 76°, was dem Sm. des reinen Ölsäure-p-anisidids entspricht.

b) Der zweite Überhitzungsversuch wurde mit 6 g Ölsäurephenylester in 48 stündiger Dauer bei einer Temperatur von 360° durchgeführt. Nach dem Erkalten des Rohres zeigte sich beim Öffnen desselben schwacher Druck, dagegen war im Gegensatz zum Versuch a) deutlicher Phenolgeruch bemerkbar. Das Reaktionsprodukt wurde mit Äther aufgenommen und zur Entfernung des gebildeten Phenols mit verdünnter Natronlauge geschüttelt. Das Phenol wurde mit verd. Schwefelsäure in Freiheit gesetzt und mit Wasserdampf abgeblasen. Das Destillat wurde in einem Meßkolben auf zwei Liter aufgefüllt und der Phenolgehalt titrimetrisch bestimmt. Phenolbestimmung nach Bekurts:

25 ccm Phenolwasser und 30 ccm n/10 Bromidbromatlösung wurden mit 5 ccm conc. Schwefelsäure gut durchgeschüttelt und dann 1 g Kaliumjodid zugegeben und mit n/10 Natriumthiosulfatlösung titriert. Verbraucht wurden 22,8 ccm Thiosulfat; das entspricht einem Verbrauch von 7,2 ccm Bromidbromatlösung. Für die Gesamtmenge von zwei Litern — das 80fache — errechnet sich nach:

$$7{,}2 \cdot 80 \cdot 0{,}001567 = 0{,}9 \text{ g Phenol}$$

ein Phenolgehalt von 0,9 g d. i. 45% Umsatz.

Im Kolben verblieben nach der Wasserdampfdestillation die durch Spaltung erhaltenen sauren Bestandteile, die mit Äther aufgenommen wurden (2,4 g) und nach der üblichen Methode identifiziert wurden. Erhalten wurden 2,8 g Ölsäure-p-anisidid vom Sm. 75°.

Aus der ätherischen Schicht wurden 2,3 g unzersetzter Ester erhalten, mit dem eine äthylalkoholische Verseifung durchgeführt wurde. Isoliert wurden 1,6 g saure Bestandteile, die 1,9 g p-Anisidid vom Sm. 75—76° ergaben.

Methodik der Umlagerungen.

Die freien Säuren sowie deren Derivate (Ester, Amide) wurden mit dem entsprechenden Katalysator (Lösungsmittel bzw. Kontaktsubstanz) innig durchgemischt und in einem kleinen Weithalskölbchen, versehen mit Steigrohr und $CaCl_2$-Rohr, in einem Ölbad auf eine durchschnittliche Temperatur von 150—170° erhitzt. In einigen Versuchen, in denen eine solche Temperatur zu Kondensationsprodukten führte, wurden tiefere Temperaturen angewendet. Die Dauer der Versuche betrug im Durchschnitt 65—70 Stunden.

Nach Beendigung der Versuche wurden die Lösungsmittel teils, soweit sie mit Wasserdampf flüchtig waren, abgeblasen, teils auch der Ester durch geeignete Lösungsmittel, in denen der Katalysator unlöslich war, getrennt. Der isolierte Ester wurde dann mit äthylalkoholischer Kalilauge in etwa 5—12stündiger Dauer (die Veresterungsgeschwindigkeit erwies sich bei den einzelnen Estern als verschieden groß) verseift, und der überschüssige Alkohol auf dem Wasserbade abgedampft. Der Rückstand wurde mit Äther aufgenommen, mit verd. Schwefelsäure schwach angesäuert und die freie Säure mit einer kaltgesättigten Kaliumbicarbonadlösung ausgeschüttelt. In der letzteren befanden sich die freien sauren Bestandteile, während im Äther nur die phenolischen Anteile vorhanden waren. Die freien Säuren bzw. Säuregemische wurden dann nach der vorn angegebenen Methode identifiziert.

Umlagerungsversuche mit Ölsäurephenylester und Nitrilen.

a) Benzylcyanid.

5 g Ölsäurephenylester ($Kp_{0,05}$ = 183—185°) wurden mit 10 g frisch destilliertem Benzylcyanid 65 Stunden lang auf 160—170° erhitzt. Nach Beendigung des Versuches war das Reaktionsprodukt etwas braun gefärbt. Erhalten wurden 4,6 g Ester, aus dem nach der Verseifung 3,5 g saure Bestandteile isoliert wurden, die nach der Identifizierung 4,5 g Anisididverbindung (Rohprodukt) lieferten. Umkristallisiert aus Methanol 1 : 25 unter Zusatz von Tierkohle. Ausbeute 3,4 g vom Sm. 91°, sintert bei 74°. Der Schmelzpunkt von 91° läßt aus dem Diagramm eine Umlagerung zu 68% in die isomere Form erkennen.

Ein zweiter unter denselben Bedingungen durchgeführter Versuch lieferte ein p-Anisidid von Sm. 90°, was einem Wert von 67% Umsatz in Elaidinsäure entspricht.

b) Önanthnitril.

Dieses wurde dargestellt aus Önanthaldoxim durch Kochen unter Rückfluß mit Essigsäureanhydrid[25]). Sm. 56°.

2 g Ölsäurephenylester wurden mit 4 g Önanthnitril 70 Stunden lang auf 150—160° erhitzt. Der erhaltene Ester wurde wie üblich aufgearbeitet.

Saure Bestandteile 1 g; p-Anisidid = 0,9 g vom Sm. 89—90°, was einem Wert von ca. 63% Umsatz in Elaidinsäure entspricht. Sintert bei 75°.

c) Benzonitril.

5 g Ölsäurephenylester wurden mit 10 g frisch destilliertem Benzonitril 65 Stunden lang auf 165° erhitzt. Zurückerhalten wurden 4,75 g Ester, daraus nach der Verseifung 3,6 g saure Bestandteile, die 3,2 g p-Anisidid vom Sm. 85—86° ergaben. Dieser Schmelzpunkt entspricht nach unserem Diagramm einer Umwandlung von 42—43% Elaidinsäure.

Erucasäurephenylester.

Erucasäurechlorid. 10 g Erucasäure (reinst) werden mit 8,8 g (dem 2½ fachen der theoretisch erforderlichen Menge) technischem Thionylchlorid (E. Merck) gut durchgemischt, eine Stunde unter zeitweiligem Umschütteln bei Zimmertemperatur stehen gelassen und hiernach noch 2 Stunden auf 50° erwärmt. Das überschüssige Thionylchlorid wurde im Vakuum unter 70° abdestilliert. Nach 30—40 Minuten war das Gewicht konstant.

Ausbeute 10,5 g (78%).

Ein Teil dieses so dargestellten Erucasäurechlorids wurde durch einstündiges Kochen mit n/1-Natronlauge zersetzt. Die freigemachte Säure wurde isoliert, und zeigte nach dem Umkristallisieren aus abs. Alkohol in einer Eis-Kochsalz-Mischung einen Sm. von 40°, was einer Umlagerung von 25—26% in die isomere Form entspricht. Das mit Thionylchlorid reinst (E. Merck) oder Phosphorpentachlorid dargestellte Erucasäurechlorid zeigte dagegen keine Umwandlung.

---

[25]) B. *17*, 1572.

Erucasäurephenylester. Der bisher in der Literatur unbekannte Ester wurde im analogen Verfahren wie der Ölsäurephenylester hergestellt. $Kp_{12} = 285^0$; Sm. = 21°. Ausb. ca. 70% d. Th.

52 mg Substanz ergaben 0,1545 g CO_2 und 0,0334 g H_2O.

	C	H
Ber.:	81,15%	7,3%
Gef.:	81,23%	7,2%

3,5 g Erucasäurephenylester wurden mit 8 g frisch destilliertem Benzylcyanid 65 Stunden lang auf 160—170° erhitzt. Nach dem Abtrennen des Lösungsmittels wurden 3,2 g Ester zurückerhalten, aus dem nach der Verseifung 2,3 g saure Bestandteile isoliert wurden. Nach dem Umkristallisieren aus abs. Alkohol in Eis-Kochsalzmischung wurden 1,8 g Säure erhalten vom Sm. 53°, was einem Umwandlungswert bis zu 68% Brassidinsäure entspricht.

Umlagerungsversuche mit Elaidinsäurephenylester.

Elaidinsäure. Am geeignetsten erwies sich zur Darstellung dieser Säure ein von Twitchel[26]) (Zentrales Fettforschungsinstitut Moskau) ausgearbeitetes Verfahren.

Ölsäure reinst (E. Merck) wird auf 30%ige Salpetersäure geschüttet und unter Rühren innerhalb 5 Minuten 1—1,5 g Natriumnitritkristalle zugegeben und in einer Eis-Kochsalzmischung abgekühlt. Die Fettsäuren werden in Äther gelöst, mit Wasser säurefrei gewaschen und nach dem Trocknen mit Natriumsulfat filtriert; der Äther wurde bei Zimmertemperatur im Vakuum verdunstet und die rohe Säure zweimal aus abs. Alkohol oder Äther umkristallisiert. Ausbeute ca. 30—35%. Die Elaidinsäureausbeute hängt wesentlich ab von der Reaktionsdauer, Temperatur und Nitritmenge.

Der Elaidinsäurephenylester wurde nach analogem Verfahren dargestellt wie der Ölsäurephenylester.

5,5 g Elaidinsäurephenylester wurden mit 10 g frisch destilliertem Benzylcyanid 65 Stunden auf 160—170° erhitzt. Zurückerhalten wurden 5 g Ester, aus dem 3,8 g saure Bestandteile isoliert wurden, die 4,7 g p-Anisidid von Sm. 97° lieferten. Dieser Sm. entspricht einem Wert von ca. 7% Umsatz in die Ölsäureform.

Brassidinsäurephenylester.

Brassidinsäure wurde hergestellt ebenso wie Elaidinsäure, der Phenylester nach dem weiter vorn angegebenen Verfahren.

---

[26]) Ch. Ljutenberg, C. 1935, 3722.

1 g reiner Brassidinsäurephenylester (Sm. 46°) wurde in 3 g frisch destilliertem Benzylcyanid 65 Stunden lang auf 160—170° erhitzt. Nach dem Abtrennen des Lösungsmittels wurde 1 g Ester zurückerhalten, aus dem nach 8stündiger Verseifung 0,72 g saure Bestandteile isoliert wurden. Gereinigt und umkristallisiert aus abs. Alkohol: 0,35 g vom Sm. 47—48°. Dieser Schmelzpunkt würde nach unserem Diagramm einer Umwandlung von 50% entsprechen.

Dieses etwas überraschende Ergebnis einer Umwandlung bis zu 50% darf infolge der geringen Ausbeute der zur Identifizierung des Gemisches isolierten sauren Bestandteile nicht als ganz zuverlässig gelten, da durch die verschiedenen Löslichkeitsverhältnisse der freien Säuren das eigentlich vorhandene Verhältnis der Säuren im umkristallisierten Gemisch nicht vollkommen erhalten geblieben sein kann.

Umlagerungsversuche mit Nitroderivaten des Benzols.

Die Umlagerungsversuche von Ölsäurephenylester mit den Nitroderivaten des Benzols wurden nach der vorn angegebenen Methodik durchgeführt. In einigen Versuchen allerdings, z. B. beim m-Dinitrobenzol und symm. Trinitrobenzol, mußte eine niedrigere Temperatur gewählt werden, da bei den sonst angewandten Temperaturen diese mit dem Ester zu komplizierten Kondensationsprodukten führten.

a) Nitrobenzol.

5 g Ölsäurephenylester wurden mit 10 g frisch destilliertem Nitrobenzol 65 Stunden lang auf 160—170° erhitzt. Nach dem Abtrennen des Nitrobenzols wurden 4,65 g Ester zurückerhalten. Aus diesem wurden nach der Verseifung 3,3 g saure Bestandteile isoliert, die 4,2 g p-Anisidid lieferten vom Sm. 90—91°, was einem Umsatz von 67% Elaidinsäure entspricht. Ein in 8stündiger Dauer durchgeführter Versuch lieferte ein p-Anisidid vom Sm. 85—86°, was in diesem Falle einem Umsatz von 44% entspricht. Sintert bei 75°.

b) m-Dinitrobenzol.

4,6 g Ölsäurephenylester wurden mit 6 g m-Dinitrobenzol innig gemischt und 65 Stunden lang auf 120° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde mit Petroläther aufgenommen, kurze Zeit erhitzt und nach dem Erkalten vom ausgeschiedenen Dinitrobenzol abgesaugt. (Die Löslichkeit des m-Dinitrobenzols in Petroläther ist äußerst gering.) Es wurden 4,2 g Ester zurückerhalten, der nach der üb-

lichen Methode weiter aufgearbeitet und identifiziert wurde. An sauren Bestandteilen wurden 3,2 g erhalten, die 4 g p-Anisididverbindung lieferten, die nach dem Umkristallisieren aus 35 ccm Methanol 3,1 g (68%) reine Substanz von Sm. 90° ergaben, was nach unserem Diagramm einem Umsatz von 62—63% in die Elaidinsäureform entspricht.

c) p-Dinitrobenzol.

Darstellung: 50 g p-Nitranilin werden in einem Gemisch von 125 ccm Schwefelsäure conc. und 55 ccm Wasser gelöst. In diese Lösung werden bei einer Temperatur von 40—50° allmählich 190 g Ammonpersulfat eingetragen bei Anwesenheit von 0,3 g Silbernitrat als Katalysator. Der gebildete gelbbraune Niederschlag (Dinitroazobenzol) wurde abgenutscht und nach gründlichem Waschen mit Wasser das p-Nitrobenzol aus dem Filtrat mit Wasserdampf abgeblasen. Erhalten wurden 12 g (18%), die zwecks Reinigung nochmals mit Wasserdampf destilliert wurden. Sm. 172°.

5 g Ölsäurephenylester wurden mit 4 g reinem p-Dinitrobenzol 65 Stunden lang auf 170° erhitzt. Der Katalysator wurde dann mit Wasserdampf abgeblasen. Zurückerhalten wurden 4,7 g Ester, aus dem 3,6 g saure Bestandteile isoliert werden konnten. Das p-Anisidid daraus (3,9 g) besaß den Sm. 75° (des reinen Ölsäure-p-anisidids). Durch p-Dinitrobenzol konnte also keine Umlagerung erzielt werden.

d) 1, 3, 5-Trinitrobenzol.

Da bei Temperaturen von 160—170° Ölsäurephenylester mit 1, 3, 5-Trinitrobenzol in der Hauptsache verharzte Kondensationsprodukte lieferte, wählten wir eine niedrigere Temperatur zur Ausführung unserer Versuche.

5 g Ölsäurephenylester wurden mit 7 g reinem 1, 3, 5-Trinitrobenzol in einem Bad von siedendem Chlorbenzol (132°) während 70 Stunden erhitzt. Nach Beendigung des Versuches wurde das Reaktionsprodukt, welches ziemlich schwarz gefärbt war, mit Schwefelkohlenstoff zum Herauslösen des Esters zwei Stunden lang unter Rückfluß gekocht. Nach dem Erkalten wurde die Lösung abgesaugt und nach dem Abdampfen des Schwefelkohlenstoffs wurden 4,7 g einer dunkelbraunen Masse zurückerhalten, die einen etwas widerwärtigen Geruch zeigte. An verharzten Bestandteilen blieben 6,7 g zurück. Der zurückgewonnene Ester wurde in üblicher Weise verseift. Nach der Verseifung konnte nur eine feste schwarze Masse (3,9 g) isoliert werden, aus der weder phenolische

noch saure Bestandteile in definierbaren Mengen gewonnen werden konnten, die einer Identifizierung hätten dienen können. Demgegenüber blieb 1, 3, 5-Trinitrobenzol 5 Stunden für sich allein erhitzt bei einer Temperatur von 200° vollständig unverändert.

Elaidinsäurephenylester und Nitrobenzol.

5 g Elaidinsäurephenylester wurden mit 10 g frisch destilliertem Nitrobenzol 65 Stunden lang auf 160—170° erhitzt. Weitere Aufarbeitung nach der üblichen Methode. Aus den 4,2 g Ester, die zurückerhalten wurden, konnten 3,2 g saure Bestandteile isoliert werden. Es wurden 3,4 g (78%) p-Anisidid erhalten vom Sm. 82°, was einem Umsatz von 26—28% Ölsäureform entspricht. Sintert bei 73—74°.

Umlagerungsversuche von Ölsäurephenylester mit Salzen.

a) Lithiumjodid.

4 g Ölsäurephenylester wurden mit 8 g feingepulvertem jodfreien Lithiumjodid[27]) 65 Stunden lang in einem Ölbad auf 160 bis 170° erhitzt. Nach Beendigung des Versuches und nach dem Erkalten war das Reaktionsprodukt fest[28]) und ziemlich dunkel gefärbt. Um den Ester vollständig herauszulösen, wurde das Produkt etwa eine halbe Stunde lang mit 130—150 ccm abs. Benzol unter Rückfluß gekocht und die benzolische Lösung vom ungelöst gebliebenen Lithiumjodid abgesaugt. Das Benzol wurde darauf im Vakuum bei 50° abgedampft. Es hinterblieb ein Rückstand von 4,3 g (wahrscheinlich noch etwas Benzol enthaltend), der beim Erkalten fest wurde. Mit dem so zurückgewonnenen Ester wurde eine äthylalkoholische Verseifung durchgeführt. Isoliert wurden 2,5 g saure Bestandteile, die durch Überführung in das p-Anisidid identifiziert wurden. Ausbeute 2,4 g (69%). Der beobachtete Schmelzpunkt von 89—90° entspricht nach unserem Diagramm einem Umsatz von 62% Elaidinsäureform.

b(Kaliumbromid.

5 g Ölsäurephenylester wurden mit 10 g feingepulvertem Kaliumbromid 65 Stunden lang auf 170° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde mit Äther aufgenommen und vom Kaliumbromid abgesaugt. Zurückerhalten wurden 4,8 g Ester, die nach der Verseifung

[27]) Gmelins Handbuch d. anorg. Chemie, Li, S. 187.

[28]) Möglichkeit einer Additionsverbindung (?).

nur 1,7 g saure Bestandteile lieferten, die 2,1 g (75%) p-Anisidid ergaben, das nach dem Umkristallisieren aus 20 ccm Methanol 1,8 g vom Sm. 83° lieferte, was einem Umsatz von 32—34% entspricht. Sinterpunkt 73—74°.

c) Natriumchlorid.

6 g Ölsäurephenylester wurden mit feingepulvertem analysenreinen Natriumchlorid 65 Stunden auf 160—170° erhitzt. Weitere Aufarbeitung wie im vorhergehenden Versuch. Es wurden 5,5 g Ester zurückerhalten, die in einer Dauer von 20 Stunden mit 20 ccm 10%iger äthylalkoholischer Kalilauge verseift wurden.

Zur Trennung der neutralen, phenolischen und sauren Bestandteile wurde das nach der Verseifung erhaltene Reaktionsprodukt mit reinem Petroläther aufgenommen und diese Lösung mit wässeriger Natronlauge ausgeschüttelt. Im Petroläther blieb dann der Neutralteil, während in der Natronlauge die phenolischen und sauren Bestandteile zu finden waren. Um die Säure noch abzutrennen, wurde die Natronlauge angesäuert, ausgeäthert und der Äther mit einer kaltgesättigten Kaliumbicarbonatlösung ausgeschüttelt. In der letzteren befand sich dann die Säure, während im Äther die phenolischen Bestandteile zu finden waren. Erhalten wurden 1,2 g saure, 1,3 g phenolische und 2,5 g neutrale Bestandteile. Die neutralen Anteile wurden im Hochvakuum bei einem Druck von 0,05 mm destilliert. Erhalten wurden 1,9 g vom $Kp_{0,05} = 190—196°$. Im Kolben blieb ein geringer Rückstand; außerdem wurden geringe Mengen eines Vorlaufs erhalten. Die Dimroth'sche Boresterreaktion fiel deutlich positiv aus.

61,3 mg Substanz ergaben 0,1798 g CO_2 und 0,0594 g H_2O.

	C	H
Ber.	80,05%	10,62%
Gef.	80,0 %	10,6 %

Die isolierten sauren Bestandteile wurden in der üblichen Form identifiziert. Erhalten 3,1 g p-Anisidid (78%); Sm. 76°, Sinterp. 74°. Umlagerung war hier nicht zu beobachten.

Nachtrag über das Verhalten einiger Cymolderivate bei Überhitzungen.

Im theoretischen Teil wiesen wir schon darauf hin, daß bei Spaltungsversuchen an p-Cymol und dessen Derivaten als Hauptreaktion die Abspaltung der Isopropylgruppe vorherrscht. In allen unseren thermischen Überhitzungsversuchen, die wir mit Cymol

unter Anwendung verschiedener Katalysatoren (Cymolsulfosäure, Salzsäuregas, Lithiumjodid etc.) unternahmen, konnte eine in dieser Richtung verlaufende Reaktion nicht bewirkt werden.

Benzoesäure-symm-thymylester lieferte in einem Überhitzungsversuch, den wir im Bombenrohr vornahmen, als Spaltprodukte Benzoesäure und symm. Thymol, aber nur in geringen Mengen. Ein weiterer Versuch, den wir im Stahlrohr durchführten, lieferte neben symmetrischem Thymol noch geringe Mengen Benzol und eine weiße kristallinische Säure vom Sm. 170—172°, die keine Benzoesäure war. Außerdem wurde noch ein Gas erhalten, das weder Propylen noch CO_2 war.

In weiteren Versuchen, die wir mit dem Anilid der Cymolsulfosäure und dessen N-Methylderivat durchführten, war eine bei 305 bis 315° eintretende Zersetzung in Schwefeldioxyd und Cymol unverkennbar.

Zahlreiche Versuche, auch das Diphenylamid der Cymolsulfosäure darzustellen, blieben erfolglos.

Spaltung von Cymol mit Cymolsulfosäure als Katalysator.

In einem Claisenkolben (100 ccm) wurden 50 g frischdestilliertes und trockenes Cymol mit 5 g Cymolsulfosäure als Katalysator 107 Stunden lang unter Rückfluß erhitzt. An diesem Kolben war ein anderer Kolben so angebracht, daß bei der Bildung irgendwelcher Crackprodukte (Toluol bzw. Benzol) dieser als Vorlage für die betreffenden Destillate diente. An diesen Kolben schlossen sich Absorptionsgefäße mit Dibrombromkaliumlösung an für etwa freiwerdendes Propylen.

Eine Bildung von irgendwelchen Spaltprodukten war nicht zu beobachten; ebenso blieb eine Gasentwicklung aus. Bei der fraktionierten Destillation des Kolbeninhaltes wurden 44 g reines Cymol zurückerhalten. Im Destillierkolben verblieb ein geringer brauner Rückstand.

Spaltungsversuch von Cymol mit Salzsäuregas.

50 g trockenes Cymol wurden in einem Destillierkolben zum schwachen Sieden erhitzt, und die entwickelten Cymoldämpfe mit trockenem Salzsäuregas gemischt in einem elektrischen Ofen auf 220—230° erhitzt. Die Dauer des Versuchs betrug drei Stunden. An den Ofen angeschlossen waren wiederum Vorlage und Absorptionsgefäße.

Ein zweiter Versuch wurde bei einer Temperatur von 350° durchgeführt. In beiden Versuchen war keine Bildung von Crackprodukten zu bemerken.

Spaltungsversuch von Cymol mit Lithiumjodid.

65 g frisch destilliertes und sorgfältig getrocknetes Cymol wurden im langsamen Sieden über 60 g gepulvertes, trockenes und jodfreies Lithiumjodid geleitet und im elektrischen Ofen auf eine Temperatur von 395—400° erhitzt.

Nachdem alles Cymol übergegangen war, wurde das in der Vorlage aufgefangene etwas trüb gefärbte Kondensat mit Natriumsulfat getrocknet und die getrocknete Lösung wieder in den Destillierkolben hineinfiltriert und der ganze Vorgang unter genau den gleichen Bedingungen nochmals wiederholt. Das Reaktionsprodukt war wiederum trüb gefärbt. Eine Gasentwicklung war während der ganzen Versuchsdauer nicht zu beobachten.

Es wurden 56 g Kondensat erhalten, das bei der fraktionierten Destillation neben wenig Vorlauf (98—100°), der vermutlich Wasser war, nur eine Fraktion zwischen 175 und 177° lieferte. Im Kolben blieb geringer Rückstand, der braun gefärbt war. Es wurden noch zwei weitere Versuche durchgeführt bei Temperaturen von 350° und 425°. Auch in diesen Versuchen war das Resultat negativ.

Spaltungsversuch von Cymol mit Lithiumjodid-Bimsstein.

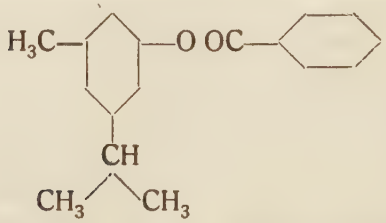
Darstellung des Katalysators.

Bimssteinstückchen von geeigneter Größe wurden 2—3 Stunden mit verd. Salzsäure ausgekocht. Darauf wurden sie mit heißem Wasser solange gewaschen, bis keine Cl'-Reaktion mehr erfolgte. Nach dem Trocknen wurden sie in eine gesättigte Lösung von Lithiumjodid getaucht und im Vakuum diese Lösung in die Poren des Bimssteins aufgesaugt. Sodann wurden die so behandelten Bimssteinstückchen getrocknet und zuletzt noch schwach geglüht, um möglichst wasserfreies Lithiumjodid zu haben.

Ausführung des Versuchs:

Ein Rohr aus schwerschmelzbarem Glas wurde mit dem oben dargestellten Katalysator gefüllt und im elektrischen Ofen 50 g Cymol in einer Zeit von 70 Minuten bei einer Temperatur von 250° übergeleitet. Das Kondensat war durch freies Jod etwas rötlich gefärbt. Es wurde mit Natriumsulfat getrocknet, dann in den Destillierkolben filtriert und der Versuch unter denselben Bedingungen in einer Zeit von 55 Minuten wiederholt, ebenso noch ein drittes Mal bei einer Temperatur von 350° in einer Dauer von 52 Minuten. Auch in diesen Versuchen konnte eine Spaltung des Cymols nicht bewirkt werden.

Benzoesäure-symm-thymylester.



50 g symm. Thymol[29]) vom Sm. 48° werden in einem kleinen Rundkolben, versehen mit Kühlrohr, mit 40 g Benzoylchlorid gut durchgemischt, wobei alsdann lebhafte Chlorwasserstoffentwicklung eintritt. Es wird dann noch etwa eine Stunde auf 150° erwärmt, bis die Gasentwicklung vollständig beendet ist. Überschüssiges Thymol und Salzsäure werden mit verd. Natronlauge entfernt. Der Ester wurde sodann in Benzol gelöst und nach dem Trocknen und Abdampfen des Benzols im Vakuum destilliert. $Kp_{12} = 198—199°$. Ausbeute 58 g = 69% der Theorie. Schwach gelb gefärbtes Öl.

Analyse:

	C	H
Ber.	80,2%	7,1%
Gef.	79,8%	7,2%

Thermische Zersetzung von Benzoesäure-s-thymylester.

35 g Benzoesäure-s-thymylester wurden zu gleichen Anteilen auf zwei Bombenrohre verteilt und die Luft aus diesen durch Stickstoff verdrängt. Nach dem Schließen der Rohre wurden diese zunächst 40 Stunden lang im elektrischen Ofen auf eine Temperatur von 380—390° erhitzt. Nach dem Erkalten wurden beide Rohre geöffnet, um die Gase entweichen zu lassen. Es zeigte sich nur geringer Druck, und der Ester war in der Farbe nicht verändert. Die Rohre wurden abermals mit Stickstoff gefüllt, zugeschmolzen und darauf nochmals 20 Stunden lang auf 390° erhitzt. Beim zweiten Öffnen der Rohre war ebenfalls nur wenig Druck vorhanden und der Ester selbst nur wenig braun gefärbt. Der Inhalt der beiden Rohre wurde mit Äther aufgenommen und beide Anteile vereinigt. Die neutralen, sauren und phenolischen Anteile wurden getrennt. Erhalten wurden 32 g neutrale Bestandteile (unver-

[29]) Knoevenagel, B 27. 2347.

änderter Ester, $Kp_{12} = 198—200^0$), 1,41 g saure Bestandteile vom Sm. 121° (Benzoesäure) und 1,25 g phenolische Bestandteile (symm. Thymol).

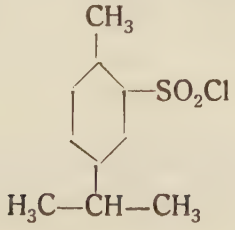
Es wurden noch weitere Überhitzungsversuche von Benzoesäure-s-thymylester in Gegenwart von Katalysatoren (Phenanthren und Natriumchlorid) durchgeführt, die aber ohne gewünschten Erfolg blieben.

Überhitzungsversuche von Benzoesäure-s-thymylester im Stahlrohr.

38 g frisch destillierter Benzoesäure-s-thymylester wurden 45,5 Stunden lang in einem Stahlrohr, versehen mit Manometer, auf 390° erhitzt. Nach 20 Stunden war der Druck auf 9 Atmosphären gestiegen, fiel dann jedoch nach weiteren 24 Stunden auf 7 Atmosphären. Nach dem Erkalten des Rohres war beim Öffnen kein merklicher Druck mehr wahrnehmbar. Das vorhandene Gas wurde durch Absorptionsgefäße mit Dibrombromkaliumlösung für Propylen und 40%iger Kalilauge für CO_2 geleitet. Keines dieser beiden Gase konnte nachgewiesen werden. Das Gesamtvolumen des entwickelten Gases betrug 200 ccm.

Der Inhalt des Rohres wurde mit Äther aufgenommen und nach dem Abfiltrieren der ätherischen Lösung wurden 2,9 g verkohlte Substanz erhalten. Die ätherische Lösung wurde zur Entfernung der sauren und phenolischen Bestandteile mit verd. Natronlauge geschüttelt. An neutralen Anteilen wurden 20 g isoliert, die im Vakuum destilliert wurden. Ein kleiner Vorlauf von 1,2 g konnte als Benzol identifiziert werden (Überführung in Nitrobenzol und Identifizierung durch Geruch). An phenolischen Bestandteilen wurden 4,1 g symm. Thymol vom Sm. 46—48° erhalten (umkristallisiert aus Alkohol. Mischschmelzpunktsprobe!) Gab mit Ferrichlorid keine Farbreaktion und Bromwasser rief nur eine milchige Trübung hervor. An sauren Bestandteilen konnten 2,4 g einer weißen Substanz vom Sm. 170—172° erhalten werden. Außerdem hinterblieb ein dunkelbraun gefärbter zäher Rückstand, 0,8 g.

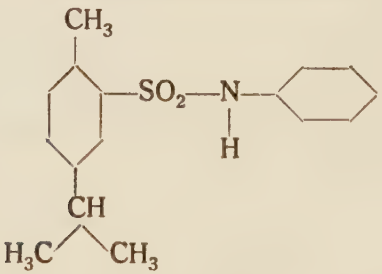
Cymolsulfochlorid.



50 g reines und sorgfältig getrocknetes Cymolsulfosaures Natrium [30]) werden in einer Reibschale mit dem 1¼fachen der theoretisch erforderlichen Menge (54,4 g) Phosphorpentachlorid verrieben, bis Verflüssigung eintritt (Abzug). Man nimmt dann mit Äther auf, schüttelt mehrfach mit Eiswasser und trocknet nachher die ätherische Lösung mit wasserfreiem Natriumsulfat. Nach dem Abdampfen des Äthers im Vakuum hinterbleibt ein Öl, das bei gewöhnlicher Temperatur erstarren soll [31]). Es bildet ein an feuchter Luft rauchendes gelbgefärbtes Öl, das sich selbst im Hochvakuum nicht ganz unzersetzt destillieren läßt.

Ausbeute 46 g (88%) Rohprodukt.

Cymolsulfamidobenzol.



Darstellung:

2 g frisch destilliertes Anilin werden mit 8 g Cymolsulfochlorid in 80 ccm 12%iger Kalilauge einige Minuten lang geschüttelt und darauf noch kurz erwärmt, bis kein Sulfochloridgeruch mehr zu bemerken ist. Dann läßt man noch einige Stunden stehen und säuert dann mit verd. Salzsäure an. Zunächst entsteht ein etwas zäher Niederschlag, der sich beim Erwärmen kristallin abscheidet. Dann wird der Niederschlag auf der Nutsche abgesaugt und mit Wasser neutral gewaschen. Nach dem Trocknen wurden 6 g (60%) Rohprodukt erhalten.

Die Substanz ist leicht löslich in Chlorbenzol, Eisessig, Chloroform, Äther, Alkohol und Pyridin, unlöslich in Wasser und Petroläther. Sie läßt sich umkristallisieren aus Äther und bildet glänzende weiße Nadeln, die bei 125° sintern und bei 132° schmelzen.

Analyse:	Ber.	Gef.
N=	4,84%	5,14%
		4,93%

[30]) Beilstein, Bd. 11, 141: „... wurde nicht in reinem Zustand erhalten".

[31]) Dargestellt aus dem Ba-Salz der Cymolsulfosäure.

In reinerer Form und besserer Ausbeute läßt sich Cymolsulfamidobenzol nach folgender Methode darstellen:

2,3 g frisch destilliertes Anilin und 6,2 g Cymolsulfochlorid löst man in 10 ccm Pyridin (über Ätzkali getrocknet). Es tritt beim Mischen sogleich lebhafte Reaktion ein unter schwacher Rotfärbung des Reaktionsproduktes. Man erhitzt 4—5 Stunden unter Rückfluß auf dem Dampfbad ($CaCl_2$-Rohr). Die noch warme Lösung wird unter Umrühren in 175 ccm kaltes Wasser gegossen, wobei die Cymolsulfonylverbindung als bald erstarrendes Öl ausfällt. Man verreibt den Niederschlag gründlich, teigt mit etwas Wasser an, saugt ab und wäscht gründlich auf der Nutsche mit Wasser.

Das Rohprodukt (5,3 g = 70%) wird in 30 ccm siedendem Eisessig gelöst; beim Erkalten kristallisiert das Cymolsulfamidobenzol in weißen langen Nadeln aus. Abfiltrieren, nachwaschen mit etwas kaltem Eisessig und trocknen im Trockenschrank.

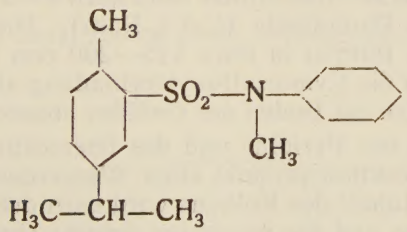
Ausbeute 3,5 g (45%). Sm. 132°.

Analyse:	Ber.	Gef.
N =	4,84%	4,90%

Thermische Zersetzung von Cymolsulfamidobenzol.

1 g des oben dargestellten Anilids wurde in einem kleinen Kölbchen mit langem Hals in einem Metallbad bei langsamer Steigerung der Temperatur erhitzt. Bei 300—305° war eine deutliche Zersetzung bemerkbar. Die entwickelten Dämpfe entfärbten eine schwach basische ($Ba[OH]_2$) und mit einigen Tropfen Phenolphthalein versetzte Lösung. Außerdem war ein deutlicher Geruch nach Cymol und SO_2 wahrnehmbar. Es wurde noch ein schwach gelb gefärbtes Destillat erhalten, das beim Erkalten fest wurde.

N-methyl-cymol-sulfamido-benzol.



Darstellung I:

5 g Cymolsulfamidobenzol werden mit 50 ccm n/1-Kalilauge übergossen und auf 50—60° erwärmt, wobei sich am Boden des

Gefäßes ein weißes trübes Öl bildet. Nun gibt man nicht zu langsam in kleinen Anteilen unter lebhaftem Schütteln insgesamt 17,5 ccm Dimethylsulfat zu. Jedesmal, wenn die Färbung milchig gelb wird, ein Zeichen, daß die Lösung sauer wird, gibt man etwas 20%ige Kalilauge zu. Gegen Schluß prüft man häufiger mit Lackmuspapier. Reicht die Reaktionswärme nicht mehr aus, um die anfängliche Temperatur aufrecht zu erhalten, so erwärmt man von Zeit zu Zeit wieder. In etwa 15 Minuten soll die Methylierung beendet sein. Die methylierte Cymolsulfonylverbindung scheidet sich während der Reaktion aus als zähes öliges Produkt, das durchaus keine Neigung zeigt, fest zu werden. In Alkalien und verd. Säuren ist es unlöslich.

Ausbeute 4,8 g (92%) Rohprodukt.

Dieses Rohprodukt wird mit Äther aufgenommen und ordentlich geschüttelt, wobei das Amin im Äther löslich ist; sodann wird zur Entfernung der Kalilauge noch dreimal mit Wasser gewaschen. Trocknen und Abdampfen des Äthers.

Dickflüssiges farbloses Öl vom $Kp_{0,05}$ 166—168°.

Ausbeute 3,6 g (69%).

Analyse:

	C	H	N
Ber.	67,3%	6,9 %	4,62%
Gef.	67,7%	6,71%	4,81%
Gef.	—	—	4,74%

Darstellung II:

2,65 g frisch destilliertes Monomethylanilin wird mit 6,2 g Cymolsulfochlorid in 10 ccm Pyridin (über Ätzkali getrocknet) gelöst. Es setzt bald lebhafte Reaktion ein unter schwacher Rotfärbung des Produktes. Man erhitzt dann noch 4—5 Stunden unter Rückfluß auf dem Dampfbade ($CaCl_2$-Rohr). Die noch warme Lösung wird unter Rühren in etwa 175—200 ccm kaltes Wasser eingegossen, wobei die Cymolsulfonylverbindung als schwach rötlich gefärbtes Öl sich am Boden des Gefäßes absetzt.

Zur Entfernung des Pyridins und des überschüssigen Methylanilins wird das Reaktionsprodukt einer Wasserdampfdestillation unterworfen. Der Inhalt des Kolbens wird nach dem Erkalten mit Äther aufgenommen und die wässerige Schicht abgetrennt. Nach dem Trocknen und Abdampfen des Äthers bleibt ein schwach rötlich gefärbtes Öl zurück, das in Alkalien mit Säuren unlöslich ist.

Ausbeute 5,4 g (68%). $Kp_{0,05}$ 166—168°.

Thermische Zersetzung von N-methyl-cymol-sulfamido-benzol.

1,4 g der oben dargestellten Cymolsulfonylverbindung wurden in einem kleinen Schmelzröhrchen in einem Metallbad unter allmählicher Steigerung der Temperatur erhitzt. An dieses Röhrchen war ein Peligot-Rohr angeschlossen, in dem sich mit zwei Tropfen /1-Barytlauge alkalisch gemachtes Wasser befand, abgeschlossen gegen Luft durch ein Natronkalkrohr. Bei 250° trat allmähliche Braunfärbung ein. Bei 300—305° war eine Gasentwicklung bemerkbar, die bei 315° ziemlich lebhaft wurde. Die Barytlauge wurde entfärbt (SO_2), außerdem war ein unverkennbar deutlicher Geruch nach Cymol zu beobachten.

Vorliegende Arbeit wurde im Chemischen Institut der Universität Würzburg auf Veranlassung und unter Leitung von Herrn Prof. Dr. S. Skraup in der Zeit von Juni 1934 bis Juli 1936 ausgeführt.

Nicht versäumen möchte ich es, Herrn Prof. Dr. S. Skraup für die tatkräftige Unterstützung und die vielen Anregungen während meiner Arbeit, sowie für das mir stets entgegengebrachte Wohlwollen meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Lebenslauf.

Am 29. Dezember 1907 wurde ich, Heinz op de Hipt, als Sohn des Kaufmanns Hermann op de Hipt und seiner Ehefrau Maria, geb. Leufkens, zu Wehr in Baden geboren. Nach vierjährigem Besuche der Volksschule zu Straelen (Ndrrhn.) lernte ich daselbst weitere vier Jahre in der Rektoratsschule. Darauf besuchte ich zwei Jahre lang das damalige Progymnasium zu Geldern und legte Ostern 1927 am humanistischen Gymnasium zu Kempen (Rhein), in dem ich die drei letzten Klassen absolviert hatte, mein Abiturientenexamen ab. Vom Wintersemester 1927 ab studierte ich zunächst an den Hochschulen Münster und Bonn Medizin und Naturwissenschaft, um mich im Sommersemester 1929 endgültig dem Studium der Chemie zu widmen. Vom Wintersemester 1931 ab studierte ich an der Universität Würzburg, wo ich am 11. Juni 1934 das chemische Verbandshauptexamen ablegte. Anschließend war ich bis Juli 1936 mit der Anfertigung vorliegender Arbeit beschäftigt.